

09/856468PCT/JP99/06986

JP 99/06986

10.12.99

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

04 FEB 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 7月15日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第201910号

出願人  
Applicant(s):

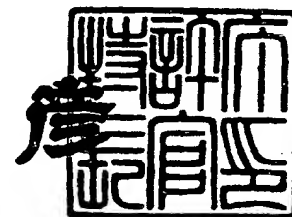
積水化成品工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3094764

【書類名】 特許願

【整理番号】 103929

【提出日】 平成11年 7月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/00  
C08J 9/16  
C08L 27/18

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県天理市富堂町 1 5 6 - 1 1

【氏名】 平井 孝明

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県近江八幡市中小森町 6 5 9 - 1 5

【氏名】 森岡 郁雄

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県守山市守山 4 - 1 - 1 4 - 2 0 3

【氏名】 松村 英保

【特許出願人】

【識別番号】 000002440

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満二丁目 4 番 4 号

【氏名又は名称】 積水化成品工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075155

【弁理士】

【氏名又は名称】 亀井 弘勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100087701

【弁理士】

【氏名又は名称】 稲岡 耕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100101328

【弁理士】

【氏名又は名称】 川崎 実夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010799

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401517

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、

(a) 全成分中に、イソフタル酸、およびシクロヘキサジメタノールからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の成分を、総量で 0.5～10 重量%の範囲で含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂と、

(b) 当該熱可塑性ポリエステル系樹脂 100 重量部に対して 0.005～0.1 重量部のポリ四フッ化エチレン樹脂とを混合し、予備発泡させたことを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。

【請求項 2】

少なくとも (a) の熱可塑性ポリエステル系樹脂と (b) のポリ四フッ化エチレン樹脂とを高圧溶融下、発泡剤と混合し、予備発泡させたのち切断して製造されたことを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、型内発泡成形によって熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡成形体を成形するための原料として使用される、熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性ポリエステル系樹脂は剛性が大きく、形状安定性がよく、耐薬品性などにもすぐれるという、ポリスチレンやポリオレフィンには見られないすぐれた性質を有している。

そこで熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡させて、軽量で、しかも耐熱性、断熱性、緩衝性、耐薬品性などにもすぐれた発泡成形体を製造することが企図され

ている。

#### 【0003】

熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、たとえばジカルボン酸としてのテレフタル酸と、ジオールとしてのエチレングリコールやブチレングリコールとを重縮合反応させるなどして合成される、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリブチレンテレフタレート（PBT）などが、最も一般的に使用される。

熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡成形体を製造する方法の1つとして、ポリスチレンやポリオレフィンの場合と同様に、まず樹脂に発泡剤を含浸させ（含浸工程）、ついでこの発泡剤を含浸させた樹脂を加熱して予備発泡させるとともに、粒子化して予備発泡粒子を得たのち（予備発泡工程）、この予備発泡粒子を金型に充てんし、加熱膨張させて発泡成形体を製造する（型内発泡成形工程）方法が考えられる。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記PETなどの熱可塑性ポリエステル系樹脂は、一般にガスバリアー性が高く、発泡剤を含浸するのに多大な時間を要するために、上記の方法では時間、コストおよび手間がかかるという問題点がある。

また、PETなどの通常の熱可塑性ポリエステル系樹脂は加熱によって結晶化しやすいために、上記含浸時、および次工程である予備発泡時に高温で長時間、加熱されると、製造された予備発泡粒子は、その結晶化度が過度に高く、かつ型内発泡成形時の発泡融着性が著しく低いものになってしまう。

#### 【0005】

そしてかかる予備発泡粒子、とくにその結晶化度が25%を超えるような予備発泡粒子は、金型内で型内発泡成形しても粒子同士がほとんど融着しないために、良好な発泡成形体を得られないという問題を生じる。

特開昭51-50365号公報には、PETなどの熱可塑性ポリエステル系樹脂を、湿式成形もしくは乾式成形した未延伸成形物に、当該熱可塑性ポリエステル系樹脂に対して非溶媒または難溶媒である低沸点液体を含浸させたポリエステル系潜在発泡性成形物について記載されており、この潜在発泡性成形物を可塑化

温度以上に加熱することによって、極めて嵩高な発泡成形体を得られたことが報告されている。

【0006】

しかし上記の公報には、熱可塑性ポリエステル系樹脂に低沸点液体を含浸させるための時間は長いほど好ましい旨の記載があり、実際には4～5時間以上含浸させていることから、この方法では、依然として時間、コストおよび手間がかかることが明らかである。

また上記の方法では、熱可塑性ポリエステル系樹脂を、あらかじめ所定の発泡成形体の元になる形状に成形した未発泡の1個の成形物（未延伸成形物）に低沸点液体を含浸させたのち、発泡させて、最終製品である発泡成形体を製造しており、多数の予備発泡粒子を金型内に充てんして型内発泡成形することについては何ら記載されていない。

【0007】

これは、前述したように長時間の加熱によって熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化度が過度に高くなると、予備発泡粒子の、型内発泡成形時の発泡融着性が著しく低くなって、実用的な強度を有する発泡成形体を得られないからである。

それゆえ上記の方法では、未延伸成形物を製造する際と発泡成形体を製造する際のそれぞれの工程において、所定の形状に対応した別個の金型が必要であるため、通常の、予備発泡粒子を金型内に充てんして型内発泡成形する方法に比べて、発泡成形体の形状設計の自由度が制限されるとともに、コストが高つくという問題がある。

【0008】

発明者らのうち平井は先に、他の発明者とともに、熱可塑性ポリエステル系樹脂を、押出機での高圧溶融下、発泡剤と混合し、大気圧中に押し出して予備発泡させたのち切断するなどして製造した発泡粒子を予備発泡粒子として、金型内に充てんして型内発泡成形する方法を提案した（特開平8-174590号公報）。

【0009】

この方法によれば、熱可塑性ポリエステル系樹脂に発泡剤を含浸させる工程を

省略できるため、時間、コストおよび手間を省くことができるとともに、熱可塑性ポリエステル系樹脂が、従来法のように長時間に亘って高温にさらされないために、製造される予備発泡粒子の結晶化度が過度に高くなることを防止し、型内発泡成形時の粒子の発泡力が著しく低くなることを防止するとともに、その発泡融着性を、ある程度向上することができる。

#### 【0010】

このためこの方法によれば、耐熱性などにすぐれた発泡成形体を、高い生産性でもって効率よく製造できるものの、粒子間の融着性にすぐれ、高い機械的強度を有する発泡体を製造することは困難であった。この理由は、従来の熱可塑性ポリエステル系樹脂が、加熱により結晶化が進みやすいという特性を有しており、型内発泡成形時の加熱によっても結晶化が進みやすいためである。したがって、すぐれた耐熱性が求められるが、機械的強度を要求されない用途に対して有効な発泡成形体を得られる反面、すぐれた機械的強度を有する発泡体を求める要望を十分に満足させることは困難であった。

#### 【0011】

またとくに、上記のように押出发泡によって熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子を製造した場合には、かかる予備発泡粒子を型内発泡成形して得た発泡成形体の気泡が、たとえばポリスチレンの型内発泡成形体などに比べて粗くなって、外観が悪くなる傾向がある。

そこで気泡が粗くなるのを防止するために、気泡調整剤として公知の、タルクや重炭酸ソーダなどの無機化合物を添加することが検討されているが、かかる無機化合物は結晶核剤としても機能するために、予備発泡粒子の製造時、および型内発泡成形時に、上述した熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化を促進して、粒子同士の良好な融着を阻害するという問題を生じる。

#### 【0012】

熱可塑性ポリエステル系樹脂の型内発泡成形体は、上記融着性、および気泡の問題が解決すれば、前述したすぐれた特性を活かして、従来の、ポリスチレンやポリオレフィンの発泡成形体よりも高機能な素材として、たとえば建築資材、土木資材、工業用部材、自動車用部品などの各種分野への応用が期待される。

本発明の目的は、気泡が微細で外観にすぐれ、しかも軽量で、かつ耐熱性、緩衝性、耐薬品性などにすぐれる上、粒子間の融着性や機械的強度などをさらに向上させた発泡成形体を、前記のような特殊な発泡成形機を使用せずに汎用の発泡成形機を使用して、一般的な成形条件でもって容易にかつ効率的に製造するために好適な、型内発泡成形時の発泡融着性にすぐれた新規な熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、発明者らは、予備発泡粒子の原料となる熱可塑性ポリエステル系樹脂の組成について種々、検討を行った。

その結果、ジカルボン酸としてイソフタル酸を使用するか、あるいはジオールとしてシクロヘキサンジメタノールを使用するか、またはこの両者を併用するとともに、いずれか一方を単独で使用する場合はその単独での含有割合を、また両者を併用する場合はその合計の含有割合を、それぞれ全成分中の、0.5～10重量%の範囲に限定した熱可塑性ポリエステル系樹脂を使用すればよいことを見出した。

【0014】

また発明者らは、上記熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子、ならびにそれを金型内で型内発泡成形して製造される発泡成形体の特性に影響を及ぼすことなく、具体的には予備発泡粒子の結晶化度を高めて発泡融着性を低下させることなく、気泡を微細化して、すぐれた外観を有する発泡成形体を製造することができる気泡調整剤の種類とその添加量の範囲についても鋭意、検討した。

【0015】

その結果、ポリ四フッ化エチレン樹脂（PTFE）を、上記熱可塑性ポリエステル系樹脂100重量部に対して0.005～0.1重量部の範囲で添加すればよいことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子は、少なくとも、

(a) 全成分中に、イソフタル酸、およびシクロヘキサンジメタノールからなる群より選ばれた少なくとも1種の成分を、総量で0.5～10重量%の範囲で含



有する熱可塑性ポリエステル系樹脂と、

(b) 当該熱可塑性ポリエステル系樹脂 100 重量部に対して 0.005~0.1 重量部のポリ四フッ化エチレン樹脂とを混合し、予備発泡させたことを特徴とするものである。

【0016】

上記(a)の熱可塑性ポリエステル系樹脂は、イソフタル酸および／またはシクロヘキサジメタノールが有する、樹脂の結晶化を抑制する働きによって、後述するように、通常の熱可塑性ポリエステル系樹脂（PETやPBTなど）と比べて結晶化の速度が遅くなるために、たとえ長時間に亘って高温にさらされるようなことがあっても、その結晶化度が過度に高くなることがない。それゆえ、予備発泡粒子の、型内発泡成形時の発泡融着性を高いレベルに維持して、当該予備発泡粒子を型内発泡成形して製造される発泡成形体の機械的強度を向上することができる。

【0017】

また(a)の熱可塑性ポリエステル系樹脂は、通常の熱可塑性ポリエステル系樹脂が本来的に有している、その他の特性をそのまま有しているため、製造される発泡成形体は軽量で、かつ耐熱性、断熱性、緩衝性などにもすぐれたものとなる。

また(b)のポリ四フッ化エチレン樹脂は、上記の、限定された配合量の範囲内での使用であれば熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶性、および予備発泡粒子の発泡融着性にほとんど影響を及ぼすことなしに、当該熱可塑性ポリエステル系樹脂への混合工程から予備発泡工程において気泡調整剤としての高い機能を発揮するため、気泡が微細で外観にすぐれた発泡成形体を製造することができる。

【0018】

しかもポリ四フッ化エチレン樹脂は、発泡成形体の機械的強度、耐熱性、断熱性、耐薬品性、および緩衝性に悪影響を及ぼすことが少ない。

したがって本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子によれば、気泡が微細で外観にすぐれ、しかも軽量で、かつ耐熱性、緩衝性、耐薬品性などにすぐれる上、粒子間の融着性や機械的強度などをさらに向上させた発泡成形体を、

特殊な発泡成形機を使用せずに汎用の発泡成形機を使用して、一般的な成形条件でもって容易にかつ効率的に製造することが可能となる。

【0019】

また、少なくとも(a)の熱可塑性ポリエステル系樹脂と(b)のポリ四フッ化エチレン樹脂とを高圧熔融下、発泡剤と混合し、予備発泡させたのち切断して本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を製造した場合には、熱可塑性ポリエステル系樹脂に発泡材を含浸させる工程を省略できるために時間、コストおよび手間を省くことができるとともに、熱可塑性ポリエステル系樹脂が長時間に亘って高温にさらされることがないため、製造される予備発泡粒子の結晶化度がさらに低くなって、型内発泡成形時の発泡融着性の低下がさらに抑制される。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を説明する。

＜熱可塑性ポリエステル系樹脂＞

本発明の予備発泡粒子を構成する(a)の熱可塑性ポリエステル系樹脂は、前記のようにジカルボン酸として、式(1)：

【0021】

【化1】



【0022】

で表されるイソフタル酸を使用するか、あるいはジオールとしてシクロヘキサンジメタノールを使用するか、またはこの両者を併用するとともに、いずれか一方を単独で使用する場合はその単独での含有割合を、また両者を併用する場合はその合計の含有割合を、それぞれ全成分中の、0.5～10重量%の範囲に限定したものである。

【0023】

イソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合が上記の

範囲に限定されるのは、以下の理由による。

すなわち両成分の含有割合が上記の範囲未満では、当該両成分を含有させたことによる、前述した樹脂の結晶化を抑制して、結晶化の速度を遅くする働きが低下するため、製造された予備発泡粒子は、結晶化度が過度に高く、かつ二次発泡成形時の発泡融着性が著しく低いものになってしまう。また、製造工程に工夫をして予備発泡粒子の結晶化度の上昇をある程度、抑制することは可能であるが、それでもなお型内発泡成形時の加熱によって結晶化が進みやすいので、発泡融着性を高くすることは困難である。このため、粒子間の融着性や機械的強度などにすぐれた発泡成形品を、汎用の発泡成形機を使用して、一般的な成形条件でもって容易にかつ効率的に製造できないという問題を生じる。

【0024】

一方、両成分の含有割合が上記の範囲を超えた場合には、樹脂のガラス転移点が高くなるために二次発泡成形の条件幅が狭くなって成形が容易でない上、二次発泡成形時に、成形品の表面に収縮が発生しやすくなって外観の良好な発泡成形品が得られないという問題を生じる。また、製造された発泡成形品が脆くなってしまうという問題も生じる。

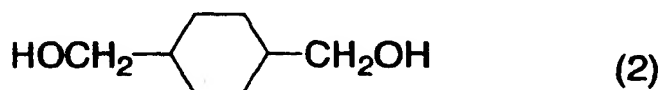
【0025】

なおイソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合は、上記の各特性のバランスを考慮して良好な予備発泡粒子、ならびに良好な発泡成形品を製造することを考慮すると、上記の範囲内でもとくに0.6～9.5重量％程度であるのが好ましく、0.7～9重量％程度であるのがさらに好ましい。

上記のうちシクロヘキサンジメタノールとしては、2つのメタノール部分がそれぞれシクロヘキサン環の1位と4位に置換した、式(2)：

【0026】

【化2】



【0027】

で表される 1, 4-シクロヘキサンジメタノールが基本的に使用されるが、2つのメタノール部分がシクロヘキサン環の他の位置に置換した異性体も、少量であれば併用可能である。

上記イソフタル酸、およびシクロヘキサンジメタノールとともに熱可塑性ポリエステル系樹脂を構成する他の成分のうちジカルボン酸としては、たとえばテレフタル酸やフタル酸などがあげられる。

【0028】

またジオール成分としては、たとえばエチレングリコール、 $\alpha$ -ブチレングリコール（1, 2-ブタンジオール）、 $\beta$ -ブチレングリコール（1, 3-ブタンジオール）、テトラメチレングリコール（1, 4-ブタンジオール）、2, 3-ブチレングリコール（2, 3-ブタンジオール）、ネオペンチルグリコールなどがあげられる。

【0029】

また、熱可塑性ポリエステルの原料には、上記の各成分に加えて、たとえば酸成分として、トリメリット酸などのトリカルボン酸、ピロメリット酸などのテトラカルボン酸などの、三価以上の多価カルボン酸やその無水物、あるいはアルコール成分として、グリセリンなどのトリオール、ペンタエリスリトールなどのテトラオールなどの、三価以上の多価アルコールなどを、前述した、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶性や結晶化の速度などに影響を及ぼさない範囲で少量、含有させてもよい。

【0030】

本発明で使用する熱可塑性ポリエステル系樹脂は、上記の各成分を所定の割合、つまり前記のようにイソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールを、総量で 0.5～10 重量%の範囲で含有した原料を、従来同様に重縮合反応させることによって製造される。

また、本発明で使用する熱可塑性ポリエステル系樹脂は、イソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合の異なる 2 種以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂を、その全成分中に占めるイソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合が、総量で 0.5～10 重量%の範囲内となる

ように配合し、たとえば押出機などを用いて、加熱下で溶融、混合することによっても製造できる。

【0031】

この方法によれば、予備発泡粒子の製造段階で、イソフタル酸および／またはシクロヘキサジメタノールの含有割合の異なる2種以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂の配合割合を変更するだけで、製造された予備発泡粒子における上記両成分の含有割合を調整できる。このため、樹脂の合成段階で両成分の含有割合を調整する場合に比べて調整作業を簡略化でき、仕様の変更などに柔軟に対応できるようになるという利点がある。

【0032】

また、たとえば配合する熱可塑性ポリエステル系樹脂の1種として、使用済みのペットボトルなどから回収、再生した材料などを使用することにより、資源の有効な再利用化とゴミの減量化、ならびに予備発泡粒子の低コスト化を図ることが可能となるという利点もある。

なお上記の方法においては、2種以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂間でのエステル交換反応により各樹脂がアロイ化して均一な熱可塑性ポリエステル系樹脂となるように、加熱下で十分に溶融、混合してやるのが好ましい。

【0033】

なお、後述するように押出機などを用いて高压溶融下、熱可塑性ポリエステル系樹脂を、帯電防止剤としてのスルホン酸金属塩化合物、および発泡剤と混合したのち予備発泡させ、ついで切断して本発明の予備発泡粒子を製造する場合には、上記のように2種以上の樹脂の溶融、混合による均一な熱可塑性ポリエステル系樹脂の作製を、少なくとも発泡剤の混合に先だって上記の押出機中で行い、ついで連続して上記の製造方法を実施するのが、効率的であり好ましい。

【0034】

ただし、あらかじめ別の装置を用いて2種以上の樹脂を溶融、混合して作製しておいた均一な熱可塑性ポリエステル系樹脂を押出機に投入して、上記の製造方法により、本発明の予備発泡粒子を製造しても構わない。

本発明で使用する熱可塑性ポリエステル系樹脂の物性についてはとくに限定さ

れない。

【0035】

しかし、本来的に結晶性である熱可塑性ポリエステル系樹脂は、前記のように加熱によって結晶化度が上昇するので、結晶化の速度が速すぎると、たとえば二次発泡成形時の予備発泡粒子が膨張して粒子同士の融着が始まる前に結晶化度が高くなり、その結果として、粒子間の融着性が十分でない、機械的強度の低い成形品しか得られなくなるおそれがある。このため結晶化の速度について制御する必要がある。

【0036】

熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化の速度は、示差走査熱量計（DSC）を使用して、日本工業規格 JIS K 7121 所載の測定方法に準じて測定した樹脂の結晶化のピーク温度（昇温時に結晶化が起こるピークの温度）によって評価することができる。すなわち結晶化のピーク温度が高いほど樹脂は、結晶化を促進させるのに多量の熱を必要とする、つまり結晶化の速度が遅いと言える。

【0037】

具体的には、測定試料としての所定量の熱可塑性ポリエステル系樹脂を DSC の測定容器に充てんして、10℃/分の昇温速度で昇温しながら、上記結晶化ピーク温度が測定される。

このようにして測定された、本発明における、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピーク温度の好適な範囲は、およそ 130～180℃程度である。

【0038】

ピーク温度がこの範囲未満では、結晶化の速度が速すぎるために、前記のように予備発泡粒子の、二次発泡成形時の発泡融着性が不十分となって、粒子間の融着性や機械的強度などにすぐれた発泡成形品を製造できなくなるおそれがある。

またピーク温度がこの範囲を超えた場合には、樹脂のガラス転移点が高くなるために成形の条件幅が狭くなったり、製造される発泡成形品が脆くなったりするおそれがある。

【0039】

なお熱可塑性ポリエステル系樹脂のピーク温度は、上記の範囲内でもとくに 1

32～175℃程度であるのが好ましく、135～170℃程度であるのがさらに好ましい。

また上記熱可塑性ポリエステル系樹脂は、予備発泡粒子を製造する際の溶融、混合性や、製造された予備発泡粒子を用いて発泡成形品を成形する際の成形性などを考慮すると、その固有粘度（測定温度：35℃、溶媒：オルソクロロフェノール）が0.6～1.5程度であるのが好ましい。

#### ＜ポリ四フッ化エチレン樹脂＞

上記(a)の熱可塑性ポリエステル樹脂に気泡調整剤として添加される、(b)のポリ四フッ化エチレン樹脂は、ポリエチレンの水素原子をすべてフッ素で置換した熱可塑性樹脂である。

#### 【0040】

かかるポリ四フッ化エチレン樹脂としてはさまざまなグレードのものがあるが、中でもルブリカント用として市販されているポリ四フッ化エチレン樹脂の粉末が、熱可塑性ポリエステル系樹脂の押出發泡における気泡調整剤として効果的に機能するために、本発明に好適に使用される。

ルブリカント用として市販されているポリ四フッ化エチレン樹脂粉末は、成形用のポリ四フッ化エチレン樹脂とは異なった特性を持っている。

#### 【0041】

その1つは溶融粘度である。すなわち、内径が2.1mmで長さが8.0mmの孔から、340℃の温度に加熱したポリ四フッ化エチレン樹脂を20kg/cm<sup>2</sup>の圧力で10分間押し出す、いわゆるメルトインデックス試験を行っても、成形用ポリ四フッ化エチレン樹脂は孔から全く流出せず、メルトインデックスは0である。これに対し、ルブリカント用ポリ四フッ化エチレン樹脂は、上記の条件下に押し出すと、孔から流出して1.0g以上の流出量を示す。すなわちメルトインデックスは1.0以上となる。

#### 【0042】

このように成形用ポリ四フッ化エチレン樹脂とルブリカント用ポリ四フッ化エチレン樹脂は、溶融粘度により明らかに区別できる。

ポリ四フッ化エチレン樹脂の配合量は、熱可塑性ポリエステル系樹脂100重

量部に対して0.005～0.1重量部に限定される。この範囲内であれば、先に述べたようにポリ四フッ化エチレン樹脂は、熱可塑性ポリエステル系樹脂の気泡調整剤として有効に働くだけでなく、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化をほとんど促進することがないので、型内発泡成形によって融着性に優れた発泡成形体を製造することができる。

【0043】

またポリ四フッ化エチレン樹脂は、上記配合量の範囲で熱可塑性ポリエステル系樹脂に配合すると、予備発泡粒子製造の押出发泡成形時に、熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融張力を向上させる効果もあり、押出发泡成形の安定性を向上させるだけでなく、気泡が微細化される際に、気泡膜が薄くなり過ぎることによる気泡破れを防止して、微細でかつ良好な気泡を形成することが可能となるという利点もある。

【0044】

ポリ四フッ化エチレン樹脂の好ましい配合量は、熱可塑性ポリエステル系樹脂100重量部に対して0.007～0.08重量部、とくに0.009～0.06重量部である。

ポリ四フッ化エチレン樹脂は、熱可塑性ポリエステル系樹脂と単にドライブレンドしたものを直接に、後述する予備発泡粒子の製造に使用してもよい。

【0045】

ただしその分散性を向上して、ポリ四フッ化エチレン樹脂の、上述した気泡調整剤としての効果をより一層、良好に発揮させるためには、当該ポリ四フッ化エチレン樹脂をマスターバッチの状態を使用するのが好ましい。

マスターバッチは、予備発泡粒子の主体である熱可塑性ポリエステル系樹脂と同じ、または相溶性を有する熱可塑性ポリエステル系樹脂などの、予備発泡粒子の特性に悪影響を及ぼさない樹脂と、ポリ四フッ化エチレン樹脂とを、押出機などを用いて溶融、混練したのち、ペレタイザーなどを用いてペレット化して製造される。

【0046】

マスターバッチを使用する場合には、当該マスターバッチと、予備発泡粒子の



主体である熱可塑性ポリエステル系樹脂とを合わせた状態での、熱可塑性ポリエステル系樹脂の総量 100 重量部に対する、ポリ四フッ化エチレン樹脂の配合量が、前述した 0.005~0.1 重量部の範囲内の、所定の値となるように、両者の配合割合を設定すればよい。

#### 〈予備発泡粒子〉

本発明の予備発泡粒子は、従来同様に、ポリ四フッ化エチレン樹脂が配合された上記の熱可塑性ポリエステル系樹脂に発泡剤を含浸させたのち、加熱して予備発泡させるとともに粒子化して製造してもよい。

#### 【0047】

ただし、熱可塑性ポリエステル系樹脂に発泡剤を含浸させる工程を省略して時間、コストおよび手間を省くとともに、製造される予備発泡粒子の結晶化度をさらに低くして、型内発泡成形時の発泡融着性の低下をさらに抑制するためには、前述したように、上記熱可塑性ポリエステル系樹脂とポリ四フッ化エチレン樹脂とを高圧溶融下、発泡剤と混合し、予備発泡させて予備発泡体を得たのち、これを切断して予備発泡粒子を製造するのが好ましい。

#### 【0048】

熱可塑性ポリエステル系樹脂とポリ四フッ化エチレン樹脂とを高圧溶融下、発泡剤と混合して予備発泡させる方法としては、押出機を用いた押出發泡法が効率的であり、好適に採用される。

使用できる押出機はとくに限定されず、通常この種の押出發泡成形に使用される単軸押出機、二軸押出機などであり、さらにはこれらを連結したタンデム型であっても良いが、十分な溶融、混合能力を有する押出機が好ましい。

#### 【0049】

押出機の口金としてはいろいろなものを使用することができる。たとえば、円環状の口金、フラット口金、ノズル口金、さらには複数のノズルが配置されたマルチノズル口金などがあげられる。これらの口金を使用して、シート状、板状、ロッド状などの、種々の形状の予備発泡体を作ることができる。

予備発泡体を、上述した所定の形状とするためには、いろいろな方法が採用される。

【0050】

たとえばシート状の予備発泡体を得るには、円環状の口金から押し出された円筒状の予備発泡体を、マンドレル上を進行させてシート状としたり、フラット口金より押し出された厚みのある板状の予備発泡体を、チルロールによりシート状としたりすればよい。

また厚みのある板状の予備発泡体を得るためには、一对の金属板に密接させながら発泡を進行させて、所定の厚みとする方法などが採用される。

【0051】

予備発泡体の冷却方法としては、空冷や水冷のほか、温度調整された冷却装置に接触させるなど、いろいろな方法を用いることができる。

予備発泡体の冷却はできる限り速やかに行い、結晶化が過度に進行するのを抑制することが重要である。

このようにして製造した各種形状の予備発泡体を適宜、切断して円柱状、角状、チップ状などとすることで予備発泡粒子が完成する。

【0052】

上記予備発泡体の冷却と切断は、適宜のタイミングで行うことができる。

たとえば、口金より押し出された予備発泡体を、発泡中ないし発泡完了後の任意の時点で水中に通すなどして冷却した後、ペレタイザーなどを用いて所定の形状、大きさに切断してもよい。

また口金から押し出された、発泡完了直前もしくは発泡完了直後でかつ冷却前の予備発泡体をすぐさま切断したのち、冷却してもよい。

【0053】

さらに、シート状に押し出された予備発泡体は、一旦巻き取り機などによってロール状に巻き取って保管した後、粉碎機や切断機にて切断してもよい。

かくして製造される予備発泡粒子の平均気泡径は、外観の良好な美しい発泡成形体を製造することを考慮すると、0.17~0.5mm程度であるのが好ましく、0.2~0.4mm程度であるのがさらに好ましい。

【0054】

なお本発明においては、アメリカ試験材料学会規格ASTM D2842-6

9に準拠して求めた樹脂の流れ方向（MD）、幅方向（TD）、および厚み方向（VD）の各平均気泡径を相加平均した値を、予備発泡粒子の平均気泡径と規定する。

予備発泡粒子の大きさは、平均粒径で表しておよそ0.5～5mm程度が好ましい。

#### 【0055】

また予備発泡粒子の結晶化度は、前記のように汎用の発泡成形機を使用して、通常の成形条件で発泡成形した際に、粒子同士の融着性にすぐれた、機械的強度の高い発泡成形体を得ることを考慮するとおよそ8%以下程度であるのが好ましい。

また、予備発泡粒子をつくる際に、まだ余熱をもっている予備発泡粒子同士が合着しやすくなるのを防止するためには、上記結晶化度は、およそ1%以上であるのが好ましい。

#### 【0056】

なお予備発泡粒子の結晶化度は、上記の範囲内でもとくに1～7%程度であるのが好ましく、1～6%程度であるのがさらに好ましい。

結晶化度（%）は、先に述べた結晶化ピーク温度の測定と同様に、示差走査熱量計（DSC）を使用して、日本工業規格JIS K7121所載の測定方法に準じて測定した冷結晶化熱量と融解熱量とから、次式によって求められる。

#### 【0057】

##### 【数1】

$$\text{結晶化度（\%）} = \frac{\text{モルあたりの融解熱量} - \text{モルあたりの冷結晶化熱量}}{\text{完全結晶PETのモルあたりの融解熱量}} \times 100$$

#### 【0058】

なお式中の、完全結晶PETのモルあたりの融解熱量は、高分子データハンドブック〔培風館発行〕の記載から26.9kJとする。

具体的には、測定試料としての所定量の予備発泡粒子をDSCの測定容器に充てんして、10℃/分の昇温速度で昇温しながら冷結晶化熱量と融解熱量とを測

定し、その測定結果から、上記式に基づいて予備発泡粒子の結晶化度が求められる。

【0059】

予備発泡粒子の嵩密度は、当該予備発泡粒子を型内発泡成形して製造される発泡成形体の密度などに応じて適宜、調整できるが、通常は、発泡成形体の密度とほぼ等しい嵩密度であるのが好ましい。具体的には、 $0.01 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ 程度であるのが好ましく、 $0.03 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ 程度であるのがさらに好ましく、 $0.04 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ 程度であるのがより一層、好ましい。

【0060】

予備発泡粒子には、いろいろな添加剤を添加してもよい。

添加剤としては、気泡調整剤としてのポリ四フッ化エチレン樹脂、および発泡剤の他に、たとえば難燃剤、帯電防止剤、着色剤などがあげられる。また、熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融特性を改良するために、グリシジルフタレートのようなエポキシ化合物、ピロメリット酸二無水物のような酸無水物、炭酸ナトリウムのようなⅠa、Ⅱa族の金属化合物などを改質剤として単体、もしくは二種以上混合して添加することができる。とくにこれらの改質剤は、予備発泡粒子の発泡性を改善するだけでなく、得られた発泡粒子の独立気泡率を向上するため、予備発泡粒子の膨張力を大きくできるので有効である。

【0061】

本発明で使用する発泡剤としては、大別すると、熱可塑性ポリエステル系樹脂の軟化点以上の温度で分解してガスを発生する固体化合物、加熱すると熱可塑性ポリエステル系樹脂内で気化する液体、加圧下で熱可塑性ポリエステル系樹脂に溶解させ得る不活性な気体などに分類されるが、このいずれを用いてもよい。

このうち固体化合物としては、たとえばアソジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾルジカルボンアミド、重炭酸ナトリウムなどがあげられる。また気化する液体としては、たとえばプロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、ヘキサンのような飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素、塩化メチル、フレオン（登録商標）のようなハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、メチル-*t*e

rt-ブチルエーテルのようなエーテル化合物などがあげられる。さらに不活性な気体としては、たとえば二酸化炭素、窒素などがあげられる。

#### 【0062】

なお前述したように、熱可塑性ポリエステル系樹脂とポリ四フッ化エチレン樹脂とを、押出機を用いて高压溶融下、発泡剤と混合し、押し出して予備発泡させたのち、切断して予備発泡粒子を製造する場合には、押出機の口金から押し出された瞬間に気化して溶融樹脂を発泡させるとともに、当該溶融樹脂の熱を奪う発泡剤、たとえば飽和脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素などを使用するのが好ましい。これらの発泡剤は、溶融した熱可塑性ポリエステル系樹脂を冷却する作用をし、予備発泡粒子の結晶化度を低く抑える効果があるため好ましい。

#### 【0063】

また予備発泡粒子には、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶性や結晶化の速度に大きな影響を及ぼさない範囲で、たとえばポリプロピレン系樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系などの熱可塑性エラストマー、ポリカーボネート、アイオノマーなどを添加してもよい。

#### 〈発泡成形体〉

上記で製造された予備発泡粒子を用いて発泡成形体を製造する方法としては、閉鎖しうるが密閉し得ない金型に予備発泡粒子を充てんし、さらに加熱媒体としてスチームを導入して型内発泡成形する方法が好ましい。

#### 【0064】

このときの加熱媒体としては、スチーム以外にも熱風やオイルなどを使用することができるが、効率的に成形を行う上ではスチームが最も有効である。

成形した発泡成形体は、十分に冷却したのち型出しすればよい。

スチームで型内発泡成形する場合には、前述したように汎用の発泡成形機を使用して、通常の成形条件で発泡成形すればよい。すなわち予備発泡粒子を金型へ充てんした後、まず低圧〔たとえばゲージ圧0.02MPa程度〕で一定時間、スチームを金型内へ吹き込んで、粒子間のエアを外部へ排出する。ついで、吹き込むスチームの圧を昇圧〔たとえば0.06MPa程度〕して、予備発泡粒子を型内発泡成形することで、発泡成形体が製造される。

【0065】

また予備発泡粒子を、あらかじめ密閉容器に入れて、炭酸ガス、窒素、ヘリウム等の不活性ガスを圧入した後、金型での型内発泡成形に使用する直前まで、圧入したガスの雰囲気下に保持することで、予備発泡粒子の、金型での型内発泡成形時の膨張力をより大きくして、良好な発泡成形体を得ることもできる。

かくして得られた発泡成形体における、粒子同士の融着性の基準となる融着率は40%以上、とくに50%以上、なかんずく60%以上であるのが好ましく、融着率がこの範囲で、格別にすぐれた融着率を示すといえる。

【0066】

また発泡成形体を、とくに耐熱性が求められる用途に使用する際には、その結晶化度を15%以上とすることが好ましく、20~40%とすることがさらに好ましい。

発泡成形体は、前述した各種の用途に使用后、予備発泡粒子などとして再利用することが可能である。使用済みの発泡成形体をこのように再利用することにより、資源の有効な再利用化とゴミの減量化に貢献できるとともに、発泡成形体の低コスト化を図ることもできる。

【0067】

【実施例】

以下、実施例、比較例をあげて、この発明のすぐれている点を具体的に説明する。

なお、使用した熱可塑性ポリエステル系樹脂における結晶化ピーク温度、ならびに予備発泡粒子の結晶化度は、いずれも前述したように日本工業規格JISK 7121所載の測定方法に準じて測定した結果より求めた。

【0068】

また、イソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合は、それぞれ下記の方法で測定した。

イソフタル酸の含有割合の測定

試料約100mgを耐圧テフロン容器中に秤量後、和光純薬工業社製の吸光分析用ジメチルスルホキシド10mlと、5N水酸化ナトリウム-メタノール溶液

6 ml とを加えたのち、上記耐圧テフロン容器を SUS 製の耐圧加熱容器に入れて確実に密閉後、100℃で15時間加熱した。

【0069】

つぎに、加熱後の耐圧加熱容器を室温冷却し、完全に冷却した状態で、耐圧テフロン容器を取り出し、内容物を200 ml ビーカーに移して150 ml 程度まで蒸留水を加えた。

つぎに、内容物が完全に溶解したことを確認後、塩酸にて pH 6.5~7.5 に中和し、中和後200 ml までメスアップしたものをさらに蒸留水で10倍に希釈して試料溶液とした。

【0070】

つぎにこの試料溶液と、イソフタル酸標準溶液とを用いて、高速液体クロマトグラフ (HPLC) 装置にて下記の条件で測定を行った。イソフタル酸標準溶液としては、東京化成工業社製のイソフタル酸試薬を蒸留水で溶解したものを使用した。

装置: Waters HPLC LC-module 1

カラム: GL 社製 Inertsil ODS-2 5  $\mu$ m (4.6  $\times$  250 )

カラム温度: 常温

ポンプ温度: 常温

移動相: 0.1%リン酸/アセトニトリル = 80/20

流速: 0.5 ml/min

分析時間: 50分

注入量: 50  $\mu$ l

検出波長: 210 nm

つぎに、標準溶液から得たイソフタル酸のピーク面積を X 軸に、濃度を Y 軸にとって検量線を作成し、得られた検量線を使用して、試料溶液中のイソフタル酸の濃度 ( $\mu$ g/ml) を算出した。

【0071】

そして上記濃度から、次式を使用して熱可塑性ポリエステル系樹脂中のイソフ

タル酸 (IPA) の含有割合 (重量%) を計算した。

【0072】

【数2】

$$\text{IPAの含有割合 (重量\%)} = \frac{\text{IPAの濃度 (}\mu\text{g/ml)}}{\text{試料重量 (mg)}} \times 200$$

【0073】

シクロヘキサンジメタノールの含有割合の測定

試料約 100 mg を耐圧テフロン容器中に秤量後、和光純薬工業社製の吸光分析用ジメチルスルホキシド 10 ml と、5 N 水酸化ナトリウム-メタノール溶液 6 ml とを加えたのち、上記耐圧テフロン容器を SUS 製の耐圧加熱容器に入れて確実に密閉後、100℃で15時間加熱した。

【0074】

つぎに、加熱後の耐圧加熱容器を室温冷却し、完全に冷却した状態で、耐圧テフロン容器を取り出し、内容物を 100 ml ビーカーに移して 70 ml 程度まで特級試薬メタノールを加えた。

つぎに、内容物が完全に溶解したことを確認後、塩酸にて pH 6.5~7.5 に中和し、中和後 100 ml までメスアップしたものを特級試薬アセトンで 10 倍に希釈して試料溶液とした。

【0075】

つぎにこの試料溶液と、シクロヘキサンジメタノール標準溶液とを、それぞれ別個に 10 ml 遠沈管中に採取し、遠心分離しながら溶媒を蒸発乾固させたのち、東京化成工業社製の TMS 化剤 0.2 ml を加えて 60℃で1時間、加熱した。

そして加熱後の液を、ガスクロマトグラフ (GC) 装置を用いて、下記の条件で測定した。

【0076】

装置: Perkin Elmer GC AutoSystem

カラム: DB-5 (0.25 mm φ × 30 m × 0.25 μm)



オープン温度：100℃（2分間）～R1～200℃～R2～320℃（5分間）

昇温速度：R1=10℃/分、R2=40℃/分

分析時間：20分間

注入温度：300℃

検出器：FID（300℃）

ガス圧力：18psi

つぎに、標準溶液から得たシクロヘキサンジメタノールのTMS化物のピーク面積をX軸に、濃度をY軸にとって検量線を作成し、得られた検量線を使用して、試料溶液中のシクロヘキサンジメタノールの濃度（ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）を算出した。

【0077】

そして上記濃度から、次式を使用して熱可塑性ポリエステル系樹脂中のシクロヘキサンジメタノール（CHDM）の含有割合（重量%）を計算した。

【0078】

【数3】

$$\text{CHDMの含有割合（重量\%）} = \frac{\text{CHDMの濃度（}\mu\text{g/ml）}}{\text{試料重量（mg）}} \times 100$$

【0079】

また予備発泡粒子の嵩密度、平均気泡径、発泡成形体の密度、融着率および外観は、それぞれ下記の方法で測定した。

密度の測定

日本工業規格JIS K6767に所載の方法に準拠して、次式により、予備発泡粒子の嵩密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）、および発泡成形体の密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を求めた。

【0080】

【数 4】

$$\text{密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{発泡体の重量 (g)}}{\text{発泡体の嵩体積 (cm}^3\text{)}}$$

【0081】

平均気泡径の測定

平均気泡径は、ASTM D2842-69に準拠して求めた樹脂の流れ方向(MD)、幅方向(TD)、および厚み方向(VD)の各平均気泡径を相加平均して求めた。

融着率の測定

発泡成形体を折り曲げて厚み方向に破断させたのち、破断面に存在する全ての発泡粒子の個数と、そのうち粒子自体が材料破壊した発泡粒子の個数とを計数した。そして次式により、粒子同士の融着性の基準となる融着率(%)を求めた。

【0082】

【数 5】

$$\text{融着率 (\%)} = \frac{\text{材料破壊した発泡粒子の個数}}{\text{破断面に存在する全ての発泡粒子の個数}} \times 100$$

【0083】

外観の評価

発泡成形体の外観を目視にて観察して、荒れやシワなどのない良好なものを良好、荒れやシワなどが見られたものを不良として評価した。

実施例 1

(ポリ四フッ化エチレン樹脂マスターバッチの製造)

エチレングリコールと、イソフタル酸およびテレフタル酸とを重縮合反応させて合成された熱可塑性ポリエステル系樹脂〔イソフタル酸の含有割合：1.7重量%、1,4-シクロヘキサジメタノールの含有割合：0重量%、結晶化ピーク温度：135.0℃、IV値：0.80〕98重量部と、ポリ四フッ化エチレン樹脂〔旭硝子(株)製のフルオン169J〕2重量部とを押出機〔口径：40

mm、L/D比：35] に投入し、スクリーンの回転数 40 rpm、バレル温度 270～280℃の条件で熔融、混合した。

【0084】

つぎにこの熔融、混合状態の混合物を、バレルの先端に接続したマルチノズル金型〔直線上に、直径 3.0 mm のノズルが 8 個、配置されたもの〕から押出したのち、直ちに冷却水槽で冷却した。

そして、冷却されたストランド状の押出物を十分に水切りしたのち、ペレタイザーを用いて小粒状に切断して、ポリ四フッ化エチレン樹脂マスターバッチを製造した。

(予備発泡粒子の製造)

上記ポリ四フッ化エチレン樹脂マスターバッチに使用したのと同じ熱可塑性ポリエステル系樹脂〔イソフタル酸の含有割合：1.7 重量%、1,4-シクロヘキサジメタノールの含有割合：0 重量%、結晶化ピーク温度：135.0℃、IV 値：0.80〕100 重量部と、上記ポリ四フッ化エチレン樹脂マスターバッチ 1 重量部と、改質剤としてのピロメリット酸二無水物 0.29 重量部と、改質助剤としての炭酸ナトリウム 0.03 重量部とを押出機〔口径：65 mm、L/D 比：35〕に投入し、バレル温度 270～290℃の条件で熔融、混合しながら、バレルの途中に接続した圧入管から、発泡剤としてのブタン（n-ブタン/イソブタン＝7/3）を、混合物に対して 1.1 重量%の割合で圧入した。熱可塑性ポリエステル系樹脂 100 重量部に対する、ポリ四フッ化エチレン樹脂の配合量は 0.020 重量部であった。

【0085】

つぎに熔融状態の混合物を、バレルの先端に接続したマルチノズル金型〔直線上に、直径 1.0 mm のノズルが 15 個、配置されたもの〕から押出して予備発泡させたのち、直ちに冷却水槽で冷却した。

そして、冷却されたストランド状の発泡体を十分に水切りしたのち、ペレタイザーを用いて小粒状に切断して予備発泡粒子を製造した。

【0086】

得られた予備発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm<sup>3</sup>、平均気泡径は 0.30

mm、粒径は1.5～2.4 mm、結晶化度は5.0%であった。

つぎに、この予備発泡粒子を耐圧密閉容器に入れ、炭酸ガスを0.49 MPaの圧力で圧入して4時間保持したのち、密閉容器から取り出した予備発泡粒子336 gを直ちに、内法寸法300 mm×400 mm×20 mmの金型内に充てんして型締めし、この型内に、ゲージ圧0.02 MPaのスチームを10秒間、ついでゲージ圧0.06 MPaのスチームを20秒間、導入して予備発泡粒子を発泡成形し、さらにこの状態で120秒間、保熱したのち水冷して発泡成形体を製造した。

#### 【0087】

得られた発泡成形体の密度は0.14 g/cm<sup>3</sup>、融着率は69%と良好な融着性を示し、外観も良好であった。

#### 実施例 2

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、エチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサジメタノールと、テレフタル酸とを重縮合反応させて合成された熱可塑性ポリエステル系樹脂〔イソフタル酸の含有割合：0重量%、1,4-シクロヘキサジメタノールの含有割合：0.9重量%、結晶化ピーク温度：136.7℃、IV値：0.80〕100重量部を使用するとともに、前記ポリ四フッ化エチレン樹脂マスターバッチの量を2重量部としたこと以外は実施例1と同様にして予備発泡粒子を製造し、発泡成形体を得た。なお熱可塑性ポリエステル系樹脂100重量部に対する、ポリ四フッ化エチレン樹脂の配合量は0.039重量部であった。

#### 【0088】

得られた予備発泡粒子の嵩密度は0.14 g/cm<sup>3</sup>、平均気泡径は0.23 mm、粒径は1.5～2.4 mm、結晶化度は4.2%であった。

また発泡成形体の密度は0.14 g/cm<sup>3</sup>、融着率は65%と良好な融着性を示し、外観も良好であった。

#### 実施例 3

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、エチレングリコールと、イソフタル酸およびテレフタル酸とを重縮合反応させて合成された熱可塑性ポリエステル系樹脂

〔イソフタル酸の含有割合：7.3重量%、1,4-シクロヘキサジメタノールの含有割合：0重量%、結晶化ピーク温度：153.9℃、IV値：0.72〕100重量部を使用したこと以外は実施例1と同様にして予備発泡粒子を製造し、発泡成形体を得た。なお熱可塑性ポリエステル系樹脂100重量部に対する、ポリ四フッ化エチレン樹脂の配合量は0.020重量部であった。

#### 【0089】

得られた予備発泡粒子の嵩密度は $0.14\text{ g/cm}^3$ 、平均気泡径は0.28 mm、粒径は1.5～2.4 mm、結晶化度は3.1%であった。

また発泡成形体の密度は $0.14\text{ g/cm}^3$ 、融着率は90%と良好な融着性を示し、外観も良好であった。

#### 比較例 1

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、ペットボトル用PET樹脂〔エチレングリコールとテレフタル酸とを重縮合反応させて合成されたもの、イソフタル酸の含有割合：0重量%、1,4-シクロヘキサジメタノールの含有割合：0重量%、結晶化ピーク温度：127.2℃、IV値：0.80〕100重量部を使用するとともに、前記ポリ四フッ化エチレン樹脂マスターバッチを全く配合しなかったこと以外は実施例1と同様にして予備発泡粒子を製造し、発泡成形体を得た。

#### 【0090】

得られた予備発泡粒子の嵩密度は $0.14\text{ g/cm}^3$ 、平均気泡径は0.55 mm、粒径は1.5～2.4 mm、結晶化度は9.2%であった。

また発泡成形体の密度は $0.14\text{ g/cm}^3$ 、融着率は30%と融着性が不十分であり、外観も悪いものであった。

#### 比較例 2

熱可塑性ポリエステル系樹脂100重量部に対する、前記ポリ四フッ化エチレン樹脂マスターバッチの配合量を10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして予備発泡粒子を製造し、発泡成形体を得た。熱可塑性ポリエステル系樹脂100重量部に対する、ポリ四フッ化エチレン樹脂の配合量は0.182重量部であった。

【0091】

得られた予備発泡粒子の高密度は  $0.14 \text{ g/cm}^3$ 、平均気泡径は  $0.15 \text{ mm}$ 、粒径は  $1.5 \sim 2.4 \text{ mm}$ 、結晶化度は  $6.1\%$  であった。

また発泡成形体の密度は  $0.14 \text{ g/cm}^3$ 、融着率は  $39\%$  と融着性が不十分であり、外観も悪いものであった。

以上の結果を表 1 に示す。

【0092】

【表 1】

|       | 熱可塑性ポリエステル系樹脂        |                       |                      | PTFE<br>(重量部) |                   | 予備発泡粒子      |            | 発泡成形体      |    |
|-------|----------------------|-----------------------|----------------------|---------------|-------------------|-------------|------------|------------|----|
|       | IPA<br>含有割合<br>(重量%) | CHDM<br>含有割合<br>(重量%) | 結晶化<br>ピーク<br>温度(°C) | 融着率<br>(%)    | 平均<br>気泡径<br>(mm) | 結晶化度<br>(%) | 融着率<br>(%) | 融着率<br>(%) | 外観 |
|       |                      |                       |                      |               |                   |             |            |            |    |
| 実施例 1 | 1.7                  | 0                     | 135.0                | 0.020         | 0.30              | 5.0         | 69         | 69         | 良好 |
| 実施例 2 | 0                    | 0.9                   | 136.7                | 0.039         | 0.23              | 4.2         | 65         | 65         | 良好 |
| 実施例 3 | 7.3                  | 0                     | 153.9                | 0.020         | 0.28              | 3.1         | 90         | 90         | 良好 |
| 比較例 1 | 0                    | 0                     | 127.2                | 0             | 0.55              | 9.2         | 30         | 30         | 不良 |
| 比較例 2 | 1.7                  | 0                     | 135.0                | 0.182         | 0.15              | 6.1         | 39         | 39         | 不良 |

【0 0 9 3】

## 【発明の効果】

以上、詳述したように本発明によれば、気泡が微細で外観にすぐれ、しかも軽量で、かつ耐熱性、緩衝性、耐薬品性にすぐれる上、粒子間の融着性や機械的強

度などをさらに向上させた発泡成形体を一般的な成形条件で製造できる、型内発泡成形時の発泡融着性にすぐれた熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を提供できるという特有の効果を奏する。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 気泡が微細で外観にすぐれ、しかも軽量で、かつ耐熱性、緩衝性、耐薬品性にすぐれる上、粒子間の融着性や機械的強度などをさらに向上させた発泡成形体を一般的な成形条件で製造できる、型内発泡成形時の発泡融着性にすぐれた熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を提供する。

【解決手段】 (a) 全成分中に、イソフタル酸、およびシクロヘキサンジメタノールからなる群より選ばれた少なくとも1種の成分を、総量で0.5～10重量%の範囲で含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂と、(b) 当該熱可塑性ポリエステル系樹脂100重量部に対して0.005～0.1重量部のポリ四フッ化エチレン樹脂とを混合し、予備発泡させた。

【選択図】 なし

特平 11-201910

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002440]

|          |                 |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1995年 8月10日     |
| [変更理由]   | 住所変更            |
| 住 所      | 大阪市北区西天満二丁目4番4号 |
| 氏 名      | 積水化成品工業株式会社     |